

JP 99/02847

PCT/JP 99/02847

1999

EU

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

丁 REC'D 16 JUL 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 6月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第176647号

出 願 人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

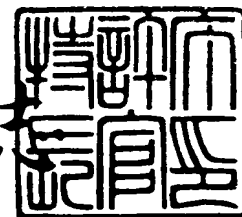
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3043058

【書類名】 特許願

【整理番号】 984065

【提出日】 平成10年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/08
C08G 63/16
C08J 5/00

【発明の名称】 生分解性杭

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府堺市浜寺南町3丁4-1

 【氏名】 大東 照政

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【郵便番号】 999-99

 【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

 【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特平 1 0 - 1 7 6 6 4 7

【包括委任状番号】 9402017

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性杭

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部とポリカプロラクトン 1 ～ 200 重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭。

【請求項 2】 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸及び／又はアジピン酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である請求項 1 記載の生分解性杭。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステル樹脂が 1, 4-ブタンジオールをジオール成分とするポリエステル樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の生分解性杭。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求項 2 又は 3 に記載の生分解性杭。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部とポリカプロラクトン 1 ～ 200 重量部からなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して無機充填剤 5 ～ 100 重量部を配合して得られる請求項 1 記載の生分解性杭。

【請求項 6】 内部に肥料及び／又は薬品を含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の生分解性杭。

【請求項 7】 農業用、土木用又は建築用に使用される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の生分解性杭。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は生分解性を有するポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭に関する。更に詳しくは、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物、さらに無機充填剤を含有するポリエステル樹脂組成物からなる生分解性杭及び内部に肥料及び／又は薬品を含む生分解性杭に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラスチック製の杭としてはポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等を材料にしたものが使用されされている。

このようなプラスチックは、安定性、耐久性のあることが特徴であり、杭以外でも、包装材、建築資材、自動車、その他様々な分野に使用され、大量消費されている。それらの使用後の廃棄処分方法としては、焼却処分や、埋め立て処分が挙げられるが、ポリオレフィンやポリ塩化ビニル等の難分解性の樹脂は、焼却の際には高発熱量による焼却炉の損傷や、有害性廃ガスの発生が問題となり、一方、埋め立て処分の場合は、環境中にいつまでも残留することによる環境汚染が問題になっている。

【0003】

そこで、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物の合成するポリエステル、脂肪族のポリエステル樹脂等が生分解性のあるプラスチックとしてその用途等が検討されている。これらの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすい樹脂として、化学合成で得られる脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0004】

脂肪族ポリエステル樹脂は、 α ， ω -2官能脂肪族アルコールと、 α ， ω -2官能脂肪族カルボン酸の重縮合で得られるポリエステル樹脂で代表されるが、一般的に融点が低く、従来のポリオレフィンの代替としては使用できるものではない。ところが、ある種のポリエステル樹脂は融点が100℃以上で、熱可塑性を有することが知られており、合成検討が行われてきた。すなわち、コハク酸と1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1，4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等がそれらに相当する。このうち、シュウ酸から得られるポリエステル樹脂は特に熱安定性が悪く、高分子量に至らないが、コハク酸から得られるポリエステル

樹脂は熱安定性が比較的良好であり、合成の工夫が行われてきた。しかし、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂であっても、一般的な装置を用いて重縮合する場合、高分子量にするのは難しく、実用的な機械強度を有する樹脂は得られにくい。

【0005】

そこで、ポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネート等を用いてウレタン結合により高分子量化することが行われている。ここで用いるポリイソシアネートは芳香族系よりも脂肪族系の方が生分解性に優れた性質を示すことから、ヘキサメチレンジイソシアネート等がしばしば用いられる。

このようにして、低分子量の脂肪族ポリエステル樹脂を高分子量化し、機械特性を確保して、種々の加工に対応させているのが現状である。

【0006】

ところが、これら脂肪族ポリエステル樹脂であっても結晶性が高かったり、前記のようにウレタン結合を樹脂分子内に導入した場合、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解しにくく、残りやすいことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、JIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることから明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因になっていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4~5個つないで数平均分子量40,000~50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、難分解性という評価結果になる。

したがって、これらの樹脂を使用しても生分解性の良好な杭は得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、生分解性の改善された樹脂製杭、及び農業用、土木用又は建築用に使用される生分解性杭、それらを利用して農作業の改善された生分解性杭を提供することである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】

単一の樹脂では、それを効率よく分解する菌が存在する環境で生分解性を示すが、より分解性の良好な樹脂を配合・混練することにより、混練した樹脂を分解する菌が環境中に存在する確率が上がることで、更に一旦分解が始まると、表面積が広がり、表面が親水性になり、菌が生育しやすくなる環境ができること等の理由により、単一の樹脂の場合より、分解性が向上する場合もある。

本発明者等は、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含み生分解性が低くなったポリエステル樹脂に対し、より生分解性が高いポリカプロラク톤を配合し、混練することにより、生分解性が著しく向上することを見い出した。

すなわち、混練樹脂組成物を構成する生分解性の低いポリエステル樹脂の単独での分解率と含有比率、生分解性の高いポリカプロラク톤単独での分解率と含有比率から期待される分解率よりも高分解率が得られることを見い出した。またポリカプロラク톤は融点が60℃と低いので、これを混練することで樹脂組成物全体の融点が低くなるのが通常考えられるが、実用上問題ない融点低下の範囲に納まる比較的少量のポリカプロラク톤の配合・添加により、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を著しく改善出来ることを見い出した。

そして、このような混練樹脂組成物を杭に加工すること、杭内部に肥料／及び薬品を含ませることにより、杭から肥料及び／又は薬品が緩やかに土中に供給されること、使用期間後杭が生分解されること、タルク配合杭は杭を地面に打ち込みやすいことさらに生分解性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明の第1は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭を提供する。

本発明の第2は、脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸及び／又はアジピン酸をジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂である本発明の第1に記載の生分解性杭を提供する。

本発明の第3は、脂肪族ポリエステル樹脂が1,4-ブタンジオールをジオール成分とするポリエステル樹脂である本発明の第1又は2に記載の生分解性杭を提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである本発明の第2又は3に記載の生分解性杭を提供する。

本発明の第5は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対して無機充填剤5～100重量部を配合して得られる本発明の第1に記載の生分解性杭を提供する。

本発明の第6は、内部に肥料及び／又は薬品を含む本発明の第1～5のいずれかに記載の生分解性杭を提供する。

本発明の第7は、農業用、土木用又は建築用に使用される本発明の第1～6のいずれかに記載の生分解性杭を提供する。

【0010】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては特に限定されるものではないが、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するもの、比較的生分解性の高いものが好ましく、前記コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリ

コールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と 1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。

【0011】

本発明で使用するウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂は、前記脂肪族ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪族ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪族ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル $\{ \text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(-\text{NCO})-(\text{COOCH}_3) \}$ 、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂としては、昭和高分子(株)製ビオノーレ(#1000シリーズ、#3000シリーズ等)が知られている。

本発明ではウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂もウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂も共に脂肪族ポリエステル樹脂という。

【0012】

本発明で使用するポリカプロラク톤は、例えばアルコールなどの活性水素を開始剤として、これにε-カプロラク톤を常法の開環重合により重合して得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、2官能や3官能のものが好ましく使用できる。ポリカプロラク톤の分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラク톤を使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の熔融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラク톤を使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。具体的には数平均分子量で1,000~200,000、更には5,000~100,000のポリカプロラク톤が好ましく使用できる。なお、200,000よりも高い数平均分子量を有するものも問題なく使用可能であるが、このような分子量の非常に高いポリカプロラク톤を得るのは難しく、現実的では

ない。また、使用するポリカプロラク톤は、 ϵ -カプロラク톤の単独重合体以外に、バレロラク톤や、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

【0013】

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤の配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、前者100重量部に対し後者が1~200重量部、更に好ましくは5~50重量部、特には20から40重量部の範囲である。

【0014】

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラク톤を混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラク톤成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

【0015】

本発明の生分解性杭は、杭の機械的物性や加工物性を向上させるために、必要により他の生分解性樹脂を配合することができる。

他の生分解性樹脂としては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸或いはこれらのヒドロキシカルボン酸と前記脂肪族ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール等の炭素数2~10の脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物を添加できる。これらの他の生分解性樹脂は前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラク톤1~200重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対して1~100重量部添加することができる。

【0016】

また本発明において生分解性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、種々の樹脂添加剤を配合することができる。

樹脂添加剤としては可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物が挙げられる。

【0017】

可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DOP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DOA)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA) 等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル (DOZ) 等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。

これら可塑剤の添加量としては、用途によって異なるが、一般には前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラクトン 1~200 重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物 100 重量部に対して、5~15 重量部の範囲が好ましい。

【0018】

熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

添加量としては、前記脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部に対してポリカプロラクトン 1~200 重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物 100 重量

部に対して、0.5～10重量部の範囲である。

【0019】

滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

滑剤を選択する場合には、ラクトン樹脂やその他の生分解性樹脂の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

配合量は、前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1～200重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、滑剤を0.05～5重量部を添加する。5重量部を越えると物性も低下する。

環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つFDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好ましい。

【0020】

光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアンニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレンー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0021】

生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数 2～6 程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数 2～6 程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数 1～4 程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数 2～6 程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は 1 種又は 2 種以上併用できる。

【0022】

充填材としては、例えば炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、石綿、陶土（焼成）、麦飯石、ガラス繊維等の無機充填剤を添加することができる。これらの添加量はポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計 100 重量部に対して 5～100 重量部である。

【0023】

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂と必要に応じて添加される樹脂添加剤の混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体的にはペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸や 2 軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の熔融混合機に供給して熔融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

【0024】

上記の組成物は、杭に成形される。杭の形状としては角状、丸棒状、くさび状、T 字状、犬釘状、スパイク状、ピン状等が挙げられる。杭の地中に打ち込まれる側の先端は尖っていても、尖らずに中空円筒状（チューブ状）等であってもよい。杭の一部には植物の幹、枝等を引っ張るための綱を通す穴を一つ以上設けることができる。杭の外側中間部には引き抜け防止突起を、T 字型等の杭の上端地面側には押さえ用突起を設けることができる。

【0025】

杭内部に含まれる肥料及び／又は薬品としては、下記のものが例示される。

肥料としては、家畜糞、魚粉、油粕、堆肥、草木灰等の天然系肥料、硫安、尿素等の窒素系肥料；燐安、過燐酸石灰等の燐系肥料；塩化カリ、硫酸カリ、硝酸カリ等のカリ肥料等；これらの複合肥料；下記の薬品を配合した配合肥料等が挙げられる。

薬品としては、栄養剤、成長調節剤、ミネラル質、pH調節剤、土質改良剤等の他に、杭の所定期間内の生分解性を妨げない範囲で除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の農薬を添加することもできる。

杭内部に含まれる肥料及び／又は薬品の形状は、粉末、粒子、ゼリー状、液状又はそれらの混合物、あるいはそれらをさらに分解性あるいは水溶性のカプセルに封入したもの、これらを生分解性樹脂のフィルムでラップしたものでもよい。

【0026】

杭が内部に肥料及び／又は薬品を含むようにする方法としては下記の方法がある。

(a) 杭の内部を中空容器状にして、中空容器内に肥料及び／又は薬品を収容し、生分解性杭が分解あるいは溶解するにつれて肥料及び／又は薬品が地中に経時的に供給されるようにする方法。

(b) 上記(a)において杭の下部側面又は底部に1以上の小孔、好ましくは多数の小孔を設けて、中空容器の部分に肥料及び／又は薬品を収容し、小孔から肥料及び／又は薬品が地中に経時的に供給されるようにする方法。杭は耐用日数を長くして、再度中空容器の部分に肥料及び／又は薬品を補給できるようにしてもよい。

(c) 上記(b)において杭がチューブ状であり、チューブ内部に肥料及び／又は薬品を収容し、チューブの開孔底部から肥料及び／又は薬品が地中に経時的に供給されるようにする方法。

上記(a)から(c)では肥料は杭の容器状開孔端から充填する。勿論肥料の充填口を側面あるいは底面に設けてもよい。

開孔端は内容物がこぼれないように蓋、栓等を行うことができる。蓋等の材質は杭と同じ種類の又は異なる種類の生分解性樹脂を使用することができる。

杭を打ち込んだ後、開孔端から肥料及び／又は薬品を充填するようにしてもよ

いし、再度肥料及び／又は薬品を補給してもよい。

(d) 杭に多数の微細孔を設けて、微細孔内に肥料及び／又は薬品を収容（この場合粉体を充填、又は液状で含浸させ更には乾燥させて含ませることも含む）する方法。

(e) 肥料及び／又は薬品を、本発明で使用する前記生分解性樹脂と共に混練し、杭状に成形する方法。杭はそのまま地面に打ち込まれる。

(f) 生分解性樹脂を肉薄のケース状杭に成形して、この中に(e)で得られた肥料及び／又は薬品の杭状物を格納する方法。この場合、肥料及び／又は薬品の格納された杭を地面に打ち込み、生分解性樹脂のケースが分解ないし溶解するとともに経時的に肥料及び／又は薬品が地中に供給される。

なお、ケース状杭に格納する肥料及び／又は薬品は杭状に成形しないで、粒子、粉末等の形状で収納してもよく、これは上記(a)または(b)に相当する。

【0027】

杭の成形方法としては、射出成形、押出成形、トランスファー成形、圧縮成型等の各種成形方法が使用できる。

杭の大きさとしては特に制限が無く、長さ数cm～数m、直径数mm～数十cmのものが利用できる。

【0028】

杭を地面に打ち込むには、杭が大きい場合にはハンマー等で叩いて打ち込むが、小さな杭あるいは地面が柔らかい場合には手で差し込むこともできる。無機充填材を添加した杭では、杭の強度が向上し、肉を薄くしてもハンマー等で打ち込みやすくなる。

【0029】

本発明の生分解性杭は、植生用、土木用、建築用、水中工事用等に、水平面に使用しても、斜面に使用してもよく、不要になった場合に自然環境により分解される他に、杭内部に肥料及び／又は薬品を含むようにすることにより、家庭の園芸用、果樹園用、畑作用、植林用、水田用、水中用等の植物の育成に使用できる。

【0030】

【実施例】

以下に実施例を挙げて詳細に説明するが、これらによって本発明を限定するものではない。

【0031】

(実施例1)

コハク酸 ($M_w = 118$) 35.4 重量部と 1,4-ブタンジオール ($M_w = 90$) 29.1 重量部とテトライソプロピルチタネート 0.02 重量部を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、 200°C で 2 時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、 0.5 mmHg 以下に到達した後、 200°C で 5 時間攪拌し、水及び過剰の 1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、 200°C でヘキサメチレンジイソシアネート ($M_w = 168$) を 0.8 重量部添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (A) を合成した。ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量は GPC による標準スチレン換算で約 44,000、重量平均分子量は約 185,000 であった。

ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 70,000) 11.1 重量部をラボプラストミルに供給して 150°C 、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で四角柱状の下端の尖った杭に成形した。

杭は土建用の杭に使用され、1 年後に自然環境下で分解され、杭の形状が残っていなかった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を加熱プレス成形して $150 \times 150 \times 1\text{ mm}$ シートを作製し、物性を測定した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150°C 、10 分間) し、加圧成形 (150°C 、 100 kg/cm^2 、10 分間) した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。結果を表 1 に示す。

【0032】

(実施例2)

ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 70,000) 11.1 重量部、及びポリエステル樹脂 (A) 100 重量部と、ポリカプロラクトン 11.1 重量部の合計に対して、タルク 47.6 重量部 (全配合物中の 30 重量%) を配合し、ラボプラストミルに供給して 150℃、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で外径 5 cm、肉厚 1 cm、長さ 50 cm、地上端が開孔し、側面下半分に多数の孔を有する円筒状の杭に成形した。

杭の開孔端から、円筒内には大粒尿素肥料を充填し、同樹脂製の蓋をはめて肥料がこぼれないようにした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたミカンの木の根本近傍に打設した。打設後、杭の小孔から肥料が溶けだして、木の周辺に肥料が施された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にシートを作製し、物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0033】

(実施例 3)

コハク酸ジメチル ($M_w = 146$) 43.8 重量部、1,4-ブタンジオール 29.1 重量部、テトライソプロピルチタネート 0.02 重量部を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190℃で 2 時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHg で 200℃に昇温して 8 時間攪拌し、更に 0.5~0.1 mmHg で 210~220℃に昇温して 5 時間攪拌し、メタノール及び過剰の 1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (B) を合成した。ポリエステル樹脂 (B) の数平均分子量は約 38,000、重量平均分子量は約 75,000 であった。

ポリエステル樹脂 (B) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部を使用して実施例 1 と同様に、生分解性杭を作成した。

杭は、園芸用に使用され、1 年後に自然環境下で分解され、杭の形状が残っていなかった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0034】

(実施例 4)

ポリエステル樹脂 (B) 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部、及びポリエステル樹脂 (B) 100 重量部とポリカプロラクトン 11.1 重量部の合計に対して、タルク 47.6 重量部 (全配合物中の 30 重量%) になるように配合しラボプラストミルに供給して 150℃、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で外径 3.2 cm、肉厚 1 mm、長さ 50 cm (中空部長さ 40 cm) の円柱に成形し杭とした。

大豆粕 100 重量部、硫酸カリ 50 重量部、魚粉 100 重量部、植物成長剤 0.001 重量% 水溶液 10 重量部を混合して乾燥後、棒状に成形した肥料 (外径 3 cm、長さ 40 cm、) を上記円柱形杭内に挿入し、同樹脂製の蓋をした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたブドウの木の根本近傍に打設した。杭が分解するにつれて、木の周辺に肥料及び薬品が施された。

このような杭を予め作っておくことにより、地面を掘り返して肥料等を鋤き込む代わりに杭を打つだけで肥料が供給できるようになり、作業性が向上し、利用率が向上し、また肥料による臭気も改善される。また杭から地中に空気等が供給され易くなった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様にシートを作製し、物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0035】

(実施例 5)

ポリエステル樹脂 (A) 70 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」30 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にシートを円筒状の杭に成形した。

杭の開孔端から、円筒内には大粒尿素肥料を充填し、同樹脂製の蓋をはめて肥料がこぼれないようにした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたミカンの木の根本近傍に打設した。
打設後、杭の小孔から肥料が溶けだして、木の周辺に肥料が施された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様に
してシートを作製し、生分解性を測定したところ 75% であった。

【0036】

(比較例 1)

ポリエステル樹脂 (A) のみを使用して、実施例 1 と同様にして杭を作成した
。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様に
してシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0037】

(比較例 2)

ポリエステル樹脂 (B) のみを使用して、実施例 1 と同様にして杭を作成した
。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様に
してシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0038】

(比較例 3)

ポリカプロラクトン PCLH7 (ダイセル化学工業製) のみを使用して、実施
例 1 と同様にして杭を作成した。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 1 と同様に
してシートを作製し、物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0039】

(比較例 4)

ポリ塩化ビニルを使用して杭を作成した。

【0040】

この結果、実施例 1 及び 3 では生分解率は、36% と 40% であり、ポリエ
ステル樹脂 (A)、(B) およびポリカプロラクトンの混合比率から期待される生
分解率 (実施例 1 では 10%、実施例 3 では 22%) よりも、それぞれ約 260

%と100%改善されていることが分かった。これはポリエステル樹脂(A)、(B)はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考えることができる。

これに対して従来からのポリ塩化ビニル製杭は生分解性が無い。

以上のことから、ポリカプロラクTONを混練した樹脂組成物から得られた杭では、製造時に被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクTON混合による生分解性の改善効果が明らかである。

また、タルクを配合した杭では、樹脂が硬いので杭をハンマー等で打ち込み易く、さらに杭の生分解性が向上する。

内部に肥料及び／又は薬品を含む生分解性杭は、特に傾斜地で柿、梨、ミカンリンゴ等を栽培する場合に、樹木の根の近傍に打設することにより、緩効的に施肥等が行われ、手間が大幅に省けるとともに、肥料等の風雨等による散逸が防がれ有効に利用される。

【0041】

【表1】

表1

	実施例1	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
破断強度(kg/cm ²)	620	340	600	355	610
破断時伸び(%)	560	285	530	280	730
耐熱性(℃)	115	115	118	118	6.0
生分解性(分解率%)	36	40	2	15	81

機械特性：機械強度、破断時伸び測定は、サンプルは3号ダンベルを使用し、JIS 7112に準じて行った。

耐熱性：樹脂片(30×30×1mm)を2枚重ねて、オープン中で加熱し、融着状況を観察し、融着が生じる最低温度を求めた。

生分解性：JIS K6950に準じて、活性汚泥中での酸素消費量から生分解性を求めた。結果は4週間培養後の分解率で示した。

【0042】

【表2】

表 2

	実施例 2	実施例 4
組成比 (重量部)		
脂肪族ポリエステル (A)	49	—
脂肪族ポリエステル (B)	—	49
ポリカプロラク톤 PH7	21	21
タルク	30	30
比重 (g/cm ³)	1.46	1.45
ビカット軟化点 (°C)	107	110
曲げ強度 (kg/cm ²)	430	440
引張強度 (kg/cm ²)	288 (降伏点)	290 (降伏点)
生分解性 (分解率%)	42	46

【0043】

【発明の効果】

本発明により、脂肪族ポリエステル樹脂を使用して生分解性が改良された杭が容易に得られる。さらに生分解性杭内部に、肥料及び／又は薬品を含む杭は、杭から肥料及び／又は薬品が供給され、施肥等の手間が省かれ、肥料及び／又は薬品の利用率が向上し、使用後は杭は生分解される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性の改善された樹脂製杭、及び農業用、土木用又は建築用に使用される生分解性杭、それらを利用して農作業の改善された生分解性杭を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂 100重量部とポリカプロラクトン 1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭であり、内部に肥料及び／又は薬品を含んでもよい。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社